

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-132339

(43)Date of publication of application : 28.05.1993

(51)Int.Cl.

C03C 8/08

C03C 3/16

(21)Application number : 04-114772

(71)Applicant : CORNING INC

(22)Date of filing : 07.05.1992

(72)Inventor : BEALL GEORGE H
DICKINSON JR JAMES E
MORENA ROBERT M

(30)Priority

Priority number : 91 704864 Priority date : 23.05.1991 Priority country : US

(54) ZINC PHOSPHATE LOW TEMPERATURE GLASS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a lead-free glass composition having Tg of $\leq 450^{\circ}$ C and resistance to attack by water.CONSTITUTION: This glass is essentially composed, by weight, of about 38-50% P₂O₅, about 0-5% Al₂O₃, about 2-10% Na₂O, about 0.75-5% Li₂O, about 2-10% K₂O, about 5-25% Na₂O+Li₂O+K₂O, about 28-42% ZnO, about 0-10% MoO₃, about 0-10% WO₃, about 2-15% MoO₃+WO₃, about 0-10% SnO₂, about 0-8% Cl (analytic value) and about 2-25% SnO₂+MoO₃+WO₃+Cl, and is essentially free of PbO.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.09.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than dismissal
the examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application] 10.06.1997

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-132339

(43)公開日 平成5年(1993)5月28日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C	8/08			
	3/16			

審査請求 未請求 請求項の数7(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-114772	(71)出願人	390037903 コーニング インコーポレイテッド CORNING INCORPORATE D アメリカ合衆国 ニューヨーク州 コーニ ング (番地なし)
(22)出願日	平成4年(1992)5月7日	(72)発明者	ジョージ ハルシー ビオール アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14814 ビツグ フラッツ ウッドランド ドラ イヴ 106
(31)優先権主張番号	7 0 4 8 6 4	(74)代理人	弁理士 柳田 征史 (外1名)
(32)優先日	1991年5月23日		
(33)優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リン酸亜鉛低温ガラス

(57)【要約】

【目的】 450℃以下のT_gを示し、水による攻撃に
対する抵抗を示す鉛不含有ガラス組成物を提供する。

【構成】 約38-50%のP₂O₅、約0-5%のA
l₂O₃、約2-10%のNa₂O、約0.75-5%
のL i₂O、約2-10%のK₂O、約5-25%のN
a₂O+L i₂O+K₂O、約28-42%のZ nO、
約0-10%のM o O₃、約0-10%のW O₃、約2
-15%のM o O₃+W O₃、約0-10%のS n
O₂、約0-8%のC l (分析値)、および約2-25
%のS n O₂+M o O₃+W O₃+C l から実質的にな
り、実質的にP b Oを含まない。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 425℃以下の転移温度および水による攻撃に対する優れた抵抗を示すガラスであって、酸化物基準の重量パーセントで表わして、約38-50%の P_2O_5 、約0-5%の Al_2O_3 、約2-10%の Na_2O 、約0.75-5%の Li_2O 、約2-10%の K_2O 、約5-25%の $Na_2O+Li_2O+K_2O$ 、約28-42%の ZnO 、約0-10%の MoO_3 、約0-10%の WO_3 、約2-15%の MoO_3+WO_3 、約0-10%の SnO_2 、約0-8%の Cl （分析値）、および約2-25%の $SnO_2+MoO_3+WO_3+Cl$ から実質的になり、実質的に PbO を含まないことを特徴とするガラス。

【請求項2】 前記ガラスが、少なくとも1%の Al_2O_3 を含むことを特徴とする請求項1記載のガラス。

【請求項3】 前記ガラスが、酸化物基準の重量パーセントで表わして、約40-50%の P_2O_5 、約0.75-3%の Al_2O_3 、約2-7%の Na_2O 、約1-4%の Li_2O 、約4-8%の K_2O 、約9-20%の $Na_2O+Li_2O+K_2O$ 、約29-40%の ZnO 、約0-8%の MoO_3 、約0-10%の WO_3 、約2-10%の MoO_3+WO_3 、約0-6%の SnO_2 、約0-7%の Cl （分析値）、および約4-20%の $SnO_2+MoO_3+WO_3+Cl$ から実質的になることを特徴とする請求項1記載のガラス。

【請求項4】 前記ガラスが、フリットの形状で、475℃以下の温度で良好な流動を示すことを特徴とする請求項1記載のガラス。

【請求項5】 前記ガラスが、15重量%までのミル添加物を含み、その線熱膨脹係数を低下させることを特徴とする請求項2記載のガラス。

【請求項6】 前記ミル添加物が、 β -石英固溶体、 β -スボジュメン固溶体、64%鉄/36%ニッケル合金、 β -ユークリプタイト固溶体、熔融石英、96% SiO_2 ガラス、およびピロリン酸マグネシウムの結晶構造を有するピロリン酸塩結晶性材料からなる群より選択されることを特徴とする請求項3記載のガラス。

【請求項7】 前記ピロリン酸塩結晶性材料がピロリン酸マグネシウムからなり、そのマグネシウムの陽イオンの一部が必要に応じて、アルミニウム、ヒ素、コバルト、鉄、亜鉛およびジルコニウムからなる群より選択された少なくとも1つの陽イオンにより置換されることを特徴とする請求項6記載のガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はリン酸亜鉛ガラスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 粉末形状（フリットと称する）のガラスが、ガラス、セラミックおよび金属のシーラントや被覆

2

に長い間使用されている。しかしながら、低温で、すなわち、500℃より低い温度でそのような機能を果たすことのできるフリットは、比較的珍しい。そのような能力を有する商業的に入手可能なガラスは、大部分 $PbO-B_2O_3$ 共晶に基づいており、そのような最も注目値するガラスは、テレビの受像管や他の電気シール用とに広く用いられている $PbO-B_2O_3-ZnO$ 族のフリットである。そのようなフリットによって示される特に有利な特性の1つは、シール前の良好な流動である。言うまでもなく、それらのフリットは、高水準の PbO （典型的に、70-80重量%）を含むという短所も有している。人間の健康や環境に与える有害な影響の可能性のために、鉛を含有しないガラスの開発が研究されている。加えて、沸水による攻撃に対するそのフリットの抵抗は適度のものでしかなく、高密度のフリット（ $\sim 6.5 g/cm^3$ ）は、ある用途には望ましくないと考えられる。

【0003】 水による攻撃に対する良好な抵抗とともに450℃より低い転移温度（ T_g ）を示し、アルカリ金属リン酸亜鉛基礎システム内の組成を有するガラスが、米国特許第4,940,677号（Beallら）に開示されている。そのガラスは、重量パーセントで、約0-10%の Li_2O 、約0-15%の Na_2O 、約0-20%の K_2O 、約5-25%の $Li_2O+Na_2O+K_2O$ 、約18-45%の ZnO 、約30-57%の P_2O_5 、約0-50%の PbO 、約0-40%の SnO および約0-55%の $PbO+SnO$ から実質的になる。好ましい組成において、0.75-6%の Al_2O_3 、および/または1-6%の B_2O_3 が含まれ、その2成分の合計は、約6%以下である。

【0004】 望ましい MoO_3 、および/または WO_3 の存在または必要に応じて Cl の含有については、なにも記載されていない。さらに、その特許は、フリット形状の被覆やシール用途に有効なガラスの使用に関して何の議論もなされていない。

【0005】 450℃より低い転移温度（ T_g ）を示し、特許第4,940,677号のガラスにより示された水による攻撃に対する良好な抵抗より優れたものを示す他のガラスが、米国特許第4,996,172号（Beallら）に記載されている。これらの後者のガラスは同様に、アルカリ金属リン酸亜鉛基礎システム内の組成を有するが、また、 Y_2O_3 、および/またはランタニド群（ RE_2O_3 ）からの希土類金属酸化物を含む。それゆえ、そのガラスは、重量パーセントで、約0-10%の Li_2O 、約0-15%の Na_2O 、約0-20%の K_2O 、約5-25%の $Li_2O+Na_2O+K_2O$ 、約6-45%の ZnO 、約30-60%の P_2O_5 、約0-50%の PbO 、約0-40%の SnO 、約0-55%の $PbO+SnO$ 、および約2-10%の Y_2O_3 、および/または RE_2O_3 から実質的になる。好ましいガラスにおいて、4

10

20

30

40

50

%までの Al_2O_3 が含まれる。

【0006】特許第4,940,677号の記載と同様に、 MoO_3 および/または WO_3 の存在または必要に応じて Cl の含有については、なにも記載されていない。

【0007】アルカリハロリン酸亜鉛ガラスの表題でG. H. Beall とC. J. Quinnにより1991年1月9日出願された米国特許出願第07/639,100号は、約350°C以下の転移温度、および、湿気と穏やかな弱アルカリ性水溶液による攻撃に対する良好な抵抗を示すガラスを記載している。これらのガラスは、前述2つの特許において記載されたものと同様に、アルカリ金属リン酸亜鉛基礎システム内の組成を有するが、また、 Cl と必要に応じて F を含む。したがって、それらのガラスは、重量パーセントで、約0-5%の Li_2O 、約2-12%の Na_2O 、約0-10%の K_2O 、約10-20%の $Li_2O + Na_2O + K_2O$ 、約20-42%の ZnO 、約0-10%の SnO 、約0-3%の Al_2O_3 、約25-37%の P_2O_5 、約0.5-8%の Cl 、および約0-5%の F から実質的になる。 $Li_2O + Na_2O + K_2O + ZnO + SnO + Al_2O_3 + P_2O_5$ の合計は、酸化物組成物の合計の少なくとも90モルパーセントを構成する。

【0008】 Cl はそのようなガラスに必要な成分であるが、本発明のガラスフリットに必要な不可欠な要素である MoO_3 、および/または WO_3 の存在についてはなにも記載されていない。

【0009】ガラス組成中への MoO_3 、および WO_3 の使用は、例えば、テレビの受像管表板ガラス組成物中の成分としての米国特許第3,907,584号(Wadaら)、ポロケイ酸塩乳白ガラス中の成分としての米国特許第3,728,139号(Flanneryら)、およびガラスセラミック製品中の核剤としての米国特許第3,985,534号(Flanneryら)といったようにガラス業界に公知であるが、450°Cより低い転移温度を示す鉛含有リン酸塩に基づくガラス中へのそれらの使用は新しく、それゆえ、アルカリ金属リン酸亜鉛ガラスに関する上述した開示は、ほとんどの関連従来技術を含む。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】それゆえ、本発明の主な目的は、約450°C以下の T_g を示し、フリットの形状で、少なくとも上述した鉛含有フリットにより示されたものに匹敵する流動特性、すなわち、475°C以下の、好ましくは450°C以下の温度で良好な流動を示し、上述鉛含有フリットにより実例として示されたものより大きな水による攻撃に対する抵抗を示す鉛含有ガラス組成物を考案することにある。

【0011】本発明の特別な目的は、テレビの受像管用途におけるシールフリットとして用られるガラス組成物を考案することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】そのような目的は、酸化物基準の重量パーセントで表わして、38-50%の P_2O_5 、0-5%の Al_2O_3 、2-10%の Na_2O 、0.75-5%の Li_2O 、2-10%の K_2O 、5-25%の $Na_2O + Li_2O + K_2O$ 、28-42%の ZnO 、0-10%の MoO_3 、0-10%の WO_3 、2-15%の $MoO_3 + WO_3$ 、0-10%の SnO_2 、0-8%の Cl (分析値)、および2-25%の $SnO_2 + MoO_3 + WO_3 + Cl$ から実質的になるガラス組成物において達成されることを見いだした。

【0013】良好な化学耐久性を確保するために、少なくとも1%の量の Al_2O_3 を含有することが好ましい。最も好ましいガラスは、40-50%の P_2O_5 、0.75-3%の Al_2O_3 、2-7%の Na_2O 、1-4%の Li_2O 、4-8%の K_2O 、9-20%の $Na_2O + Li_2O + K_2O$ 、29-40%の ZnO 、0-8%の MoO_3 、0-10%の WO_3 、2-10%の $MoO_3 + WO_3$ 、0-6%の SnO_2 、0-7%の Cl (分析値)、および4-20%の $SnO_2 + MoO_3 + WO_3 + Cl$ から実質的になる。

【0014】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。

【0015】表Iは、バッチから計算した酸化物基準の重量部で表わした、本発明のガラスを説明するガラス組成の群である。個々の成分の合計が100に近いので、全ての目的にとって、各成分として記録した値は、重量パーセントを示すものと考えられる。塩素はアルカリ金属ハロゲン化物として含まれる。いうまでもなく、不便であるし、 Cl イオンが結合される陽イオンが知られていないので、塩素としてのみ記録する。酸化物成分としてのバッチ成分は、他のバッチ成分とともに熔融せしめられたときに適切な比率で所望の酸化物に転化される、それ自身の酸化物または他の化合物、いずれの材料をも含む。例えば、 H_3PO_4 は P_2O_5 の供給源であり、 Li_2CO_3 は Li_2O の供給源である。

【0016】バッチ材料を配合して、均一な熔融物を得るためにともにボールミル粉碎をし、その後に、白金るつばに装填した。リン酸が P_2O_5 の供給源を含む場合には、バッチをるつばに装填する前に、そのバッチを400°Cで16時間、か焼した。そのるつばを約1000-1200°Cで運転している炉に入れ、その中に約4-6時間保持した。

【0017】その熔融物をるつばから水冷スチールローラの間に流し込み、その後に約10-20ミクロンの間の平均粒径を有する粉末にボールミル粉碎されるフレークに急冷した。その粉末を約0.5インチ(～1.27cm)の直径を有するディスクにドライプレスし、そのディスクを2時間、様々な最高温度で焼成した。そのときの加

熱速度は約300℃/時間であった。

【0018】

*【表1】

*

表I

	1	2	3	4	5	6	7
P ₂ O ₅	47.8	45.5	43.5	42.6	40.3	45.5	40.7
Al ₂ O ₃	2.0	1.9	1.8	1.7	1.7	1.9	1.7
Na ₂ O	4.4	4.2	4.0	3.9	3.7	4.2	3.8
Li ₂ O	1.8	1.7	1.6	1.6	1.5	1.7	1.5
K ₂ O	6.7	6.4	6.1	6.0	5.7	6.4	5.7
ZnO	37.3	35.3	33.9	33.1	31.3	35.3	31.6
MoO ₃	—	5.0	—	—	—	—	4.5
WO ₃	—	—	2.5	4.7	9.8	5.0	4.5
Cl	—	—	6.5	6.4	6.1	—	6.1

表I (続き)

	8	9	10	11	12	13	14
P ₂ O ₅	40.6	42.4	42.7	43.1	42.6	42.4	42.9
Al ₂ O ₃	1.8	1.9	1.8	1.8	0.9	1.8	1.9
Na ₂ O	3.7	6.0	3.4	3.6	4.6	4.0	5.8
Li ₂ O	1.6	1.3	1.0	1.4	1.0	1.6	1.3
K ₂ O	5.8	3.7	7.0	5.5	5.9	5.6	3.4
ZnO	31.3	30.6	32.1	32.5	30.4	33.5	30.5
MoO ₃	—	4.6	—	—	4.5	—	4.7
WO ₃	4.5	3.9	6.3	6.4	3.8	4.7	3.8
SnO ₂	4.5	—	—	—	—	—	—
Cl	6.4	5.6	5.8	5.8	6.3	6.5	5.7

【0019】例1は、特許第4,940,677号の例23の、350℃より低いT_gと水を含む広い範囲の溶媒に対する良好な化学抵抗を示すガラスを還元したものである。そのディスク(disc)を450℃で焼成したときには、流動は観察されず、そのディスクは多孔を示し、その側面は鋭かった。最高温度を500℃まで上げ、そして600℃まで上げた。いずれの温度においても、流動

の様子は見られなかった。各試料は気孔を含み、鋭い側面を示した。すなわち、側面の端には丸い部分は見られなかった。

【0020】そのガラスの低いT_gにもかかわらず、流動がなかった原因を考察するに際して、例1のフリットを示差熱分析(DTA)した。その分析は、335℃のT_gと390℃の結晶化発熱の結晶化温度(T_{crys})を

示した。後者の発熱は鋭く強烈なものであった。その発熱に基づいて、表面の結晶化が微粒のフリット粉末にとって大変顕著であるので、ガラスのバルク形状に観察された実質的な流動はフリット形状のときには生じないことが仮定される。

【0021】例2のディスクを、450℃、475℃、および500℃で2時間焼成した。450℃で焼成したディスクは丸い端を示し、475℃と500℃で焼成したものはスランプとバドルにより良好な流動を示した。そのフリットのDTA分析は、例1と比較して、T_gが340℃で実質上変わらなかったが、結晶化発熱はそれほど強烈ではなく、T_{crys}はより高い温度、すなわち、435℃に移行した。そのT_{crys}の実質的な変化は、MoO₃がアルカリリン酸亜鉛基礎ガラス中の表面結晶化を押さえるように作用することを示している。

【0022】バッチ水準の15重量%まで塩素を添加すると（従来アルカリ金属の形状で）、塩素を添加しないMoO₃、含有ガラスにより示される流動を超えたさらなる流動を生ぜしめるとは思われない。バッチ熔融中の塩*

*素損失は、平均約50-70%であった。

【0023】基礎ガラスへのWO₃の添加により流動においてより大きな改善がなされた。それゆえ、2.5%および5%のWO₃を含むフリットは、450℃で焼成したときに良好な流動を示した。塩素の添加により、450℃でのフリットの流動をバドルが生じる範囲まで高めた。10%より多くWO₃濃度を含む場合には、流動では効果がなく、塩素を添加した場合でも、流動がディスクの側端の丸さに限定された。

【0024】MoO₃とWO₃の組合せ、およびWO₃とSnO₂の組合せとともに塩素を含むフリットにおいて、450℃の焼成での良好な流動が観察された。SnO₂のみの添加では、流動における改善は見られなかった。

【0025】表IIは、記載された温度で2時間焼成した後の表Iに記載したフリット組成からプレスしたディスクにより示された流動を示すものである。

【0026】

【表2】

表II

温度	1	2	3	4	5	6	7
450℃	無	円	たまり	たまり	円	円	たまり
475℃	無	たれ	たまり	たまり	円	円	たまり
500℃	無	たれ	—	—	—	—	—
600℃	無	—	—	—	—	—	—

表II（続き）

温度	8	9	10	11	12	13	14
450℃	たれ	たまり	たまり	たまり	たまり	たまり	たまり
475℃	たれ	—	—	—	—	—	—

無 = 端が鋭いディスク

円 = 端が円いディスク

たれ = たれのあるディスク

たまり = 溶けてたまりが見られるディスク

【0027】～450℃での本発明のフリットの良好な流動は、テレビの受像管用途へのシールフリットとしての使用に特に魅力的であるが、ガラスの線熱膨脹係数が

高すぎた。すなわち、約25-300℃の温度範囲に亘って、現在商業的に使用されているシールフリットにより示された100-105×10⁻⁷/℃よりも高い1

20-140×10⁻⁷/°Cであった。

【0028】フリットに低膨脹ミル添加物を含有せしめることにより、所望の低温流動特性を損なうことなく、容認される水準まで線熱膨脹係数を減少させることができた。特に有効なミル添加物の1つは、その結晶が25・-300°Cの温度範囲に亘って0×10⁻⁷/°Cの近傍の線熱膨脹係数を示すβ-石英固溶体を含む。表IIIは、少量のβ-石英固溶体結晶が有する熱膨脹係数への劇的な効果を示す。表IIIに述べられた作業に用いられるβ-石英固溶体結晶の供給源は、約10ミクロンの平均直径を有し、VISIONS[®]の商標で、ニューヨーク*

*ク州、コーニング、コーニング社により市販されているガラスセラミック調理器具のかげらのボールミル粉碎により得られた粒子を含む。米国特許第4,018,612号内に包含された組成のガラスセラミック材料は、実質的に主結晶相を構成するβ-石英固溶体とともに、90容積%より多い結晶質である。表IIIは、重量パーセントでフリットへのβ-石英固溶体結晶の添加と×10⁻⁷/°Cの単位での線熱膨脹係数を示す。

【0029】

【表3】

表 III

	β 石英	係数 Exp.
例4	0	138. 2
例4	10	95. 5
例4	15	81. 1
例8	0	133. 3
例8	15	71. 3

【0030】上記各フリットと添加剤の組合せは、上述のように調製されたディスクを450°Cで2時間焼成した場合に、良好な流動を示した。焼成ディスクのX線回折分析がβ-石英固溶体結晶の存在を同定し、それにより、石英が450°Cの焼成温度でのこの組成システム中において安定相であることを示している。

【0031】見て分かるように、膨脹係数を約100-105×10⁻⁷/°Cの所望の範囲に低下させるには、5重量%以下の添加で十分である。キン青石やジルコンのような、シールフリットの膨脹係数を低下せしめる業界でよく知られている他のミル添加物を、本発明のフリットに含むこともできる。しかしながら、所望の範囲まで膨脹係数を減少せしめるために加えるそれらの材料の量、すなわち、約15-30%は、フリットの流動に不利な影響を与える。したがって、本発明のフリットに作*

※用できるミル添加物は大変低い線熱膨脹係数を示し、15重量%より多くの添加は必要としない。そのような材料は、β-スボジュメン固溶体、インバー合金(64%鉄/36%ニッケル)、β-ユークリプタイト、熔融石英、VYCOR[®]の商標の96%SiO₂ガラス、およびピロリン酸マグネシウムの結晶性構造を有するピロリン酸塩結晶性材料を含む。後者の材料は、G.L.Francisにより1990年10月2日に出願された米国特許出願第07/594,629号中の低熱膨脹係数を示すミル添加物として記載されている。ここに開示されているように、ミル添加物はピロリン酸マグネシウムからなり、ここでマグネシウム陽イオンの一部が必要に応じて、アルミニウム、ヒ素、コバルト、鉄、亜鉛、およびジルコニウムからなる群より選択される少なくとも1つの陽イオンである。

【0032】

フロントページの続き

(72)発明者 ジェームズ エドワード デイツキンソン
ジュニア
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830
コーニング ウォール ストリート

202

(72)発明者 ロバート マイケル モレーナ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14818
ケイトン ブラウンタウン ロード
438